

PCT/JF 00/04922
24.07.00.

日 本 国 特 許 庁 0/031602

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 AUG 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月23日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第209345号

出 願 人
Applicant (s):

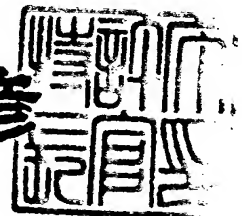
株式会社ニコン

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3044339

【書類名】 特許願
 【整理番号】 99-00185
 【提出日】 平成11年 7月23日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 G02B 3/02
 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

【氏名】 宮川 晶子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

【氏名】 中村 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000004112

【氏名又は名称】 株式会社ニコン

【代表者】 吉田 庄一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005223

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非球面レンズ及びこれを備えた光学物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層の屈折率が 1.55 以上であることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 2】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層の可視光内部透過率が 100 μm 厚の領域で 95% 以上であることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 3】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層の吸水による形状変化率が 0.4% 以下であることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 4】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記紫外線硬化型樹脂層のデュロメータ硬さが HDD70 以上であることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 5】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層のゲル分率が 95% 以上であることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 6】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層のガラス転移温度が 95℃ 以上であることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 7】 母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レ

ンズにおいて、前記樹脂層は硬化収縮率が 7 % 以下の樹脂を主成分とすることを特徴とする非球面レンズ。

【請求項 8】 前記樹脂層は、

- (A) 多官能（メタ）アクリレートと、
- (B) 多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートと、
- (C) 光重合開始剤

とを主成分とする樹脂組成物を重合硬化してなるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 に記載の非球面レンズ。

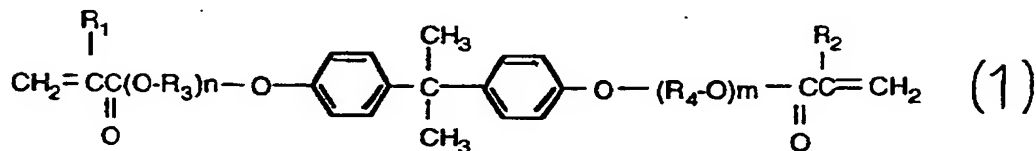
【請求項 9】 前記樹脂層となる前記樹脂組成物の重合硬化前の屈折率は、1. 5 2 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 に記載の非球面レンズ。

【請求項 1 0】 前記（A）成分の重合硬化前の屈折率は、1. 5 3 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の非球面レンズ。

【請求項 1 1】 前記（A）成分の多官能（メタ）アクリレートは、1 分子中に 2 個以上のベンゼン環構造を有することを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 1 0 に記載の非球面レンズ。

【請求項 1 2】 前記（A）成分の多官能（メタ）アクリレートは、下記化学式 1 で表されるジ（メタ）アクリレートを含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 1 0 又は 1 1 に記載の非球面レンズ。

【化 1】



R₁、R₂は水素又はメチル基
R₃、R₄は炭素数が 2 ～ 4 の炭化水素
m、n は 1 以上の整数

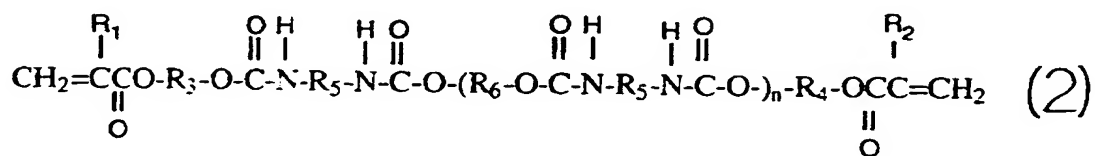
【請求項 1 3】 前記（A）成分のジ（メタ）アクリレートの重合硬化前の

分子量は、１０００以下であることを特徴とする請求項８又は９又は１０又は１１又は１２に記載の非球面レンズ。

【請求項 14】 前記（B）成分の重合硬化前の屈折率は、1.48以上であることを特徴とする請求項8に記載の非球面レンズ。

【請求項 15】 前記（B）成分の多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートは、下記化学式 2 又は下記化学式 3 又は下記化学式 4 で表される多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 10 又は 11 又は 12 又は 13 又は 14 に記載の非球面レンズ。

【化2】



R₁、R₂は水素又はメチル基

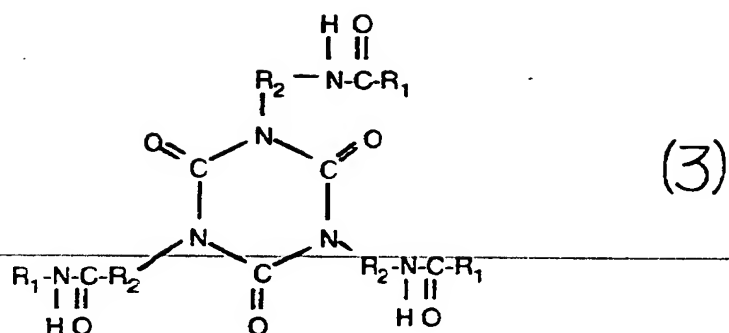
R₃、R₄は炭素数が1～10の炭化水素

R_sはイソシアネート残基

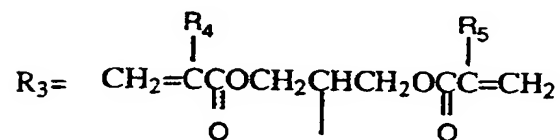
R₆はポリオール又はポリエステル残基

n は $0 \sim 10$ の整数

【化 3】

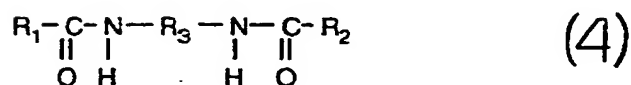


R₁は(メタ)アクリロイル基又はR₃
 R₂は炭素数が1～10の炭化水素

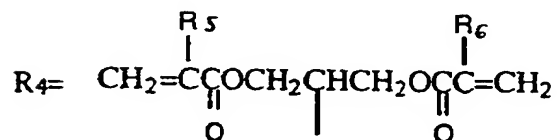


R₄、R₅は水素又はメチル基

【化 4】



R₁、R₂は(メタ)アクリロイル基又はR₄
 R₃は炭素数が1～10の炭化水素



R₅、R₆は水素又はメチル基

【請求項 16】 請求項 1～15に記載の非球面レンズを少なくとも1枚含

むことを特徴とする光学レンズまたは該光学レンズを備えた光学物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、写真撮影用カメラやビデオカメラ等の光学系を構成している非球面レンズに関わり、レンズの母材となるガラスレンズ表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けたことを特徴とする非球面レンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

非球面レンズとは、レンズ中心から周辺にかけて曲率が連続的に変化しているレンズの総称である。光学系の一部に非球面レンズを用いると、球面レンズのみで光学系を構成した場合に比べ、収差補正に必要なレンズ枚数を大幅に減らすことができる。その結果、光学系の小型化や軽量化が図れるという利点のみでなく、球面レンズでは困難な高度の収差補正ができるため、結像性能を向上させることができるという利点もある。

【0003】

このように優れた特性を有する非球面レンズが、これまで必ずしも普及しなかった最大の理由として、加工が困難であるという点を挙げることができる。

従来の非球面レンズの製造方法は、レンズの母材にガラスを用い、このガラスを精密研磨するしかなかった。しかし、この方法は生産性が低く、加工のコストが高いという問題があった。

【0004】

近年、非球面レンズの製造方法として、プラスチックモールド法やガラスモールド法、複合型非球面法等が相次いで実用化されており、非球面レンズはカメラレンズ等に広く使用されるようになっている。

前記したプラスチックモールド法とは、所望の非球面形状を有する金型に樹脂を注入して成形する方法である。この方法は、生産性が高く安価である。しかし、製造された非球面レンズの屈折率に限界があるのに加え、面精度や信頼性の点でガラスを用いたレンズに劣るという問題点があった。

【0005】

ガラスモールド法とは、軟化状態にあるガラスブランク材を所望の非球面形状を有する金型で成形する方法である。この方法は、量産性と高精度化を実現することが可能な方法である。しかし、使用できるガラスの種類に限られる上、成形温度が相対的に高く、金型に対する負荷が大きいことからこの負荷の低減が課題となっている。

【0006】

複合型非球面成形法とは、非球面形状を有する金型を用い、球面または非球面のガラスレンズ上に非球面形状の樹脂層を設ける方法である。この方法は、ガラスレンズの持つ信頼性とプラスチックモールド法の持つ量産性の両方の特性を兼ね備えた製造方法であるといえる。この方法に使用する樹脂としては熱硬化型樹脂や紫外線硬化型樹脂等が用いられる。本発明では、この複合型非球面成形法により製造されたレンズをPAGレンズと呼ぶことにする。

【0007】

このような製造方法により、従来、非球面レンズは製造されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

カメラレンズ等の光学系を小型化または軽量化するには、光学系のレンズ構成枚数を減らすことが重要である。レンズの構成枚数を減らすには、複数の球面レンズで構成していた構成部分を1枚の非球面レンズで置き換えることが有効である。しかし、前述の様にPAGレンズは、量産性に優れ、比較的安価であるという特徴を持つが、ガラス製非球面レンズに比べると、設計可能な非球面量に制約があり、また光透過率が低く、環境による光学性能の変化が大きく信頼性に劣る等の問題点を有していた。

【0009】

紫外線硬化型樹脂をPAGレンズの樹脂層に用いた場合、特に非球面量の大きい、即ち樹脂厚の厚いPAGレンズでは、金型形状が正確に転写できないという問題があり、これが設計上の制約となっていた。

また、従来のPAGレンズの光透過率は、ガラスレンズに比べると低く、PA

Gレンズの採用は、光学系全体の透過率低下を招く恐れがあった。従って、1つの光学系に使用できるPAGレンズの枚数は1～2枚が限度であった。

【0010】

更に、従来のPAGレンズは耐候性に劣るという問題点も有していた。

本発明は、上記の様な従来のPAGレンズの問題点、即ち光学性能や設計上の非球面量の制約、耐候性等を改善し、優れたPAGレンズを提供することを目的とする。

【0011】

【発明を解決するための手段】

紫外線硬化型樹脂を用いた場合に金型形状が正確に転写できない問題点は、樹脂の硬化時の硬化収縮に起因するものである。硬化時の硬化収縮率は、樹脂の組成によってほぼ一定の値を取る。そのため、非球面量の大きい、即ち樹脂厚の厚いPAGレンズでは、この収縮の影響が特に顕著になるのである。

【0012】

また、耐候性の問題点は、樹脂の吸水率に関係することが判った。樹脂はガラスに比べて、一般に吸水率が大きく耐熱性も低いために耐候性が劣るのである。

本発明者らは、上記問題点の解決のため、様々な観点から鋭意検討を行った。まず、非球面形状を変えずに非球面の効果を高めるには、樹脂の屈折率を高めることが有効であることが判った。そして、その屈折率を1.55以上とすると、非球面設計の自由度がより増し、様々な用途に使用できる非球面レンズが得られることが明らかになった。

【0013】

また、樹脂の屈折率を上げることにより、PAGレンズの透過率が増すことも明らかになった。これは、PAGレンズを構成する樹脂とガラスとの屈折率差が小さくなり、界面での反射光が減少するためである。これにより、より透過性が求められる非球面レンズに用いることが可能になった。

そしてPAGレンズの透過率を向上させるには、膜厚が100 μ mの樹脂の内部透過率を95%以上にすることが実質的に効果的であることが分かった。

【0014】

更に、PAGレンズの光学性能を年間を通して追跡したところ、季節的に変動していることが判った。これは、環境の湿度変化に応じて樹脂が吸水することが原因であることが明らかになった。そこで、実用上許容できる樹脂の特性を検討した結果、吸水による膜厚変化量を0.4%以下とすることで、湿度変化に対する問題が解決できることを見出した。これにより変化が激しい使用環境でも使用可能な耐久性の強い非球面レンズが得られるようになった。

【0015】

従来のPAGレンズ用樹脂は、耐擦傷性が低く、レンズの組み立て工程等において取り扱う際に傷が入りやすいという問題点があったが、デュロメータ硬さがHDD70以上の樹脂を用いる事により、通常の取り扱いにおいて傷は入らない事を見出した。これにより耐擦傷性の優れた非球面レンズが得られるようになり、傷入り易い使用環境での使用に耐え得る非球面レンズが得られるようになり、非球面レンズの応用範囲が広がった。

【0016】

また耐候性に関する評価を行ったところ、樹脂の重合度が低いと著しく耐候性が劣ることが判った。重合度の指標として、硬化した樹脂を一定の条件下にて溶剤で処理し、溶出した重量比から求めるゲル分率が95%以上であると、実使用上問題の無い耐候性が得られることが明らかになった。

またPAGレンズの樹脂層の表面には、通常、反射防止膜が施される。反射防止膜は、真空蒸着法などで成膜されるが、樹脂の耐熱性が低いと反射防止膜の成膜時の輻射熱によって反射防止膜にクラックが入るといった問題点があった。そこで、ガラス転移点の異なる複数の樹脂について、クラックの入りを比較検討した結果、ガラス転移点が95℃以上の樹脂では、クラックの発生が抑えられることが明らかになった。これにより様々な耐久性に加え、反射防止特性も優れ、より多彩な使用環境に耐え得る非球面レンズが得られるようになった。

【0017】

また紫外線硬化型樹脂は、熱硬化型樹脂と同様に硬化時に収縮する。金型の非球面形状を転写する工程において、紫外線照射中に樹脂表面が金型から剥離するという問題がしばしば起こるが、これは樹脂の硬化収縮率と深い関係があること

が明らかになった。そこで、樹脂の硬化収縮率と形状転写不良発生頻度の関係を詳細に調べた結果、硬化収縮率が 7 % 以下の樹脂では、問題無く非球面形状が成形できる事が明らかになった。これにより、より成形性が優れ、製造効率が優れた非球面レンズを得ることができた。

【0018】

上記の諸構成を有する樹脂の組成は、少なくとも、(A) 多官能(メタ)アクリレートと、(B) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートと、(C) 光重合開始剤とを含む組成物が好適であることを見出した。

一般に樹脂は、硬化の前後で屈折率が変わるので、硬化後において所望の屈折率を得るには、硬化前後における屈折率変化を考慮して、樹脂の組成を決定する必要がある。そこで前記組成の樹脂について、硬化前後の屈折率変化を詳細に検討した。その結果、硬化前の屈折率が 1.52 である場合に、硬化後の屈折率が 1.55 以上となることが明らかになった。そして、紫外線硬化型樹脂を用いた場合に硬化前において 1.52 以上の屈折率を得るには、前記(A)の多官能(メタ)アクリレート単独の屈折率を 1.53 以上とすると良いことが明らかになった。

【0019】

更に、1.53 以上の屈折率を有する多官能(メタ)アクリレートは、1 分子中に 2 個以上のベンゼン環構造を有するものから選択することが好ましいことが明らかになった。

(A) 成分の多官能(メタ)アクリレートがベンゼン環を有すると分子量は大きくなる傾向になるが、分子量が大き過ぎると樹脂の粘性が高くなり過ぎてしまい、成形性が悪くなったり、泡が混入しやすくなる。また、(1) 式でベンゼン環以外の構造 $(R_3-O)_n$ 、 $(R_4-O)_m$ が大きくなると粘性は下がるが、屈折率が下がってしまう。そこで、様々な分子量の多官能(メタ)アクリレートを比較検討した結果、分子量は 1000 以下が適当であることが明らかになった。

【0020】

(B) 成分の多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートは、一般に屈折率が低

いが、混合後の樹脂の屈折率を 1. 5 2 以上にするためには、多官能ウレタン変性（メタ）アクリレート単独の屈折率を 1. 4 8 以上とすることが望ましいことが明らかになった。

更に、（D）成分の単官能（メタ）アクリレートを加えると、金型の転写精度が増し、より高精度の表面を有する非球面レンズが得られることも明らかになった。

【 0 0 2 1 】

（E）成分の離型剤を添加すると、多数個の非球面レンズを成形した後にも、樹脂が金型に固着して残ることが防げる様になり、更に高い面精度を実現できることが明らかになった。

（F）成分の珪素化合物を微量添加すると、樹脂表面の平滑性が増し、耐擦傷性が向上し、更に高耐久性の非球面レンズが得られることが明らかになった。

【 0 0 2 2 】

また、硬化前の樹脂の粘度が高過ぎると成形性が悪化するだけでなく、気泡が混入するなどの不具合が生じる。そこで様々な粘度の樹脂を比較検討した結果、室温において樹脂の粘度は 5 0 0 0 0 0 c P 以下であることが望ましいことが明らかになった。

尚、（G）成分のエポキシ（メタ）アクリレートを適量添加すると、UV 照射中の樹脂と金型との剥離を防ぐことができることが明らかになった。

【 0 0 2 3 】

そこで本発明は、第一に、「母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層の屈折率が 1. 5 5 以上であることを特徴とする非球面レンズ（請求項 1）」を提供する。第二に、「母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層の可視光内部透過率が 1 0 0 μ m 厚の領域で 9 5 % 以上であることを特徴とする非球面レンズ（請求項 2）」を提供する。第三に、「母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂

層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層の吸水による形状変化率が 0. 4 % 以下であることを特徴とする非球面レンズ（請求項 3）」を提供する。第四に、「母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記紫外線硬化型樹脂層のデュロメータ硬さが HDD 7 0 以上であることを特徴とする非球面レンズ（請求項 4）」を提供する。第五に、「母材となるガラスレ

ンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層のゲル分率が 9 5 % 以上であることを特徴とする非球面レンズ（請求項 5）」を提供する。第六に、「母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層のガラス転移温度が 9 5 ℃ 以上であることを特徴とする非球面レンズ（請求項 6）」を提供する。第七に、「母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備えた非球面レンズにおいて、前記樹脂層は硬化収縮率が 7 % 以下の樹脂を主成分とすることを特徴とする非球面レンズ（請求項 7）」を提供する。第八に、「前記樹脂層は、

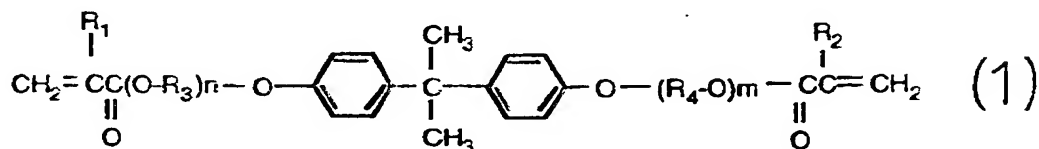
- (A) 多官能（メタ）アクリレートと、
- (B) 多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートと、
- (C) 光重合開始剤

とを主成分とする樹脂組成物を重合硬化してなるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 に記載の非球面レンズ（請求項 8）」を提供する。第九に、「前記樹脂層となる前記樹脂組成物の重合硬化前の屈折率は、1. 5 2 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 に記載の非球面レンズ（請求項 9）」を提供する。第十に、「前記（A）成分の重合硬化前の屈折率は、1. 5 3 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の非球面レンズ（請求項 1 0）」を提供する。第十一に、「前記（A）成分の多官能（メタ）アクリレートは、1 分子中に 2 個以上のベンゼン環構造を有することを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 1 0 に記載の非球面レンズ（請求項 1 1）」を提供する。第十二に、「前記（A）成分の多官能（メタ）

アクリレートは、下記化学式 1 で表されるジ（メタ）アクリレートを含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 10 又は 11 に記載の非球面レンズ（請求項 12）」を提供する。

【0024】

【化 5】



R₁、R₂は水素又はメチル基

R₃、R₄は炭素数が 2 ～ 4 の炭化水素

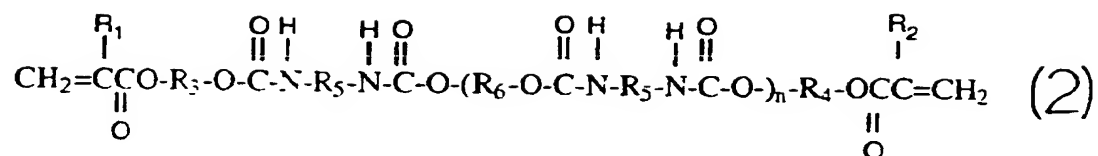
m、n は 1 以上の整数

【0025】

第十三に、「前記（A）成分のジ（メタ）アクリレートの重合硬化前の分子量は、1000 以下であることを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 10 又は 11 又は 12 に記載の非球面レンズ（請求項 13）」を提供する。第十四に、「前記（B）成分の重合硬化前の屈折率は、1.48 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の非球面レンズ。（請求項 14）」を提供する。第十五に「前記（B）成分の多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートは、下記化学式 2 又は下記化学式 3 又は下記化学式 4 で表される多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 又は 10 又は 11 又は 12 又は 13 又は 14 に記載の非球面レンズ（請求項 15）」を提供する。

【0026】

【化 6】



R₁、R₂は水素又はメチル基

R₃、R₄は炭素数が 1 ～ 1 0 の炭化水素

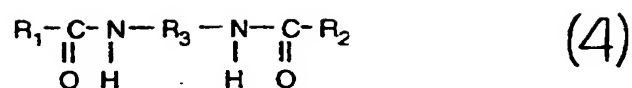
R₅はイソシアネート残基

R₆はポリオール又はポリエステル残基

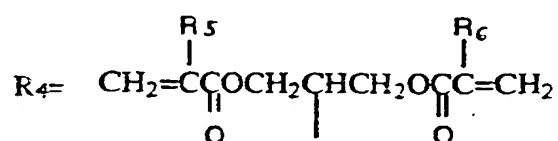
n は 0 ～ 1 0 の整数

【0 0 2 7】

【化 8】



R₁、R₂は（メタ）アクリロイル基又は R₄
R₃は炭素数が 1 ～ 10 の炭化水素



R₅、R₆ は水素又はメチル基

【0029】

第十六に「請求項 1 ～ 15 に記載の非球面レンズを少なくとも 1 枚含むことを特徴とする光学レンズまたは該光学レンズを備えた光学物品（請求項 16）」を提供する。

【0030】

【発明の実施の形態】

本発明は、従来、透過率等の光学性能が十分でなかったり、また成形が困難であり、他の手法でしか製造することができなかった大きな非球面量を有する非球面レンズを容易に成形することが可能であり、かつ優れた光学性能を有する非球面レンズが得られる効果を有するものである。

【0031】

従来の光学性能を損なわずに、従来よりも容易に成形する方法としては、樹脂の屈折率を上げるという方法がある。つまり、より高い屈折率の樹脂を用いることにより、より小さな非球面量で大きな非球面量を持つものと同等の屈折率を得ることができるようになる。そして、非球面量の小さなレンズの方が非球面量の大きなレンズよりも成形性が優れる。従って屈折率を高くすることにより成形性が向上することになる。

【 0 0 3 2 】

従来の P A G レンズの樹脂層に用いる樹脂の屈折率は、概ね 1 . 5 0 程度であった。しかし、本発明の P A G レンズの樹脂層に用いる樹脂の屈折率は、1 . 5 5 以上である。従って、従来と同じ屈折効果を持たせる場合を考えると、樹脂層の膜厚は、従来より薄くすることが可能である。これにより、成形性が増すばかりでなく、使用する樹脂の量も少なくて済み、コストダウンも実現できる。

【 0 0 3 3 】

また、使用する樹脂の屈折率を上げることは、ガラスと樹脂の屈折率差を小さくし、ひいてはガラスと樹脂との界面における光の反射を低減し、光学系全体の透過率の向上やフレア防止にも寄与するという利点も有する。

更に、光学性能で最も問題になるのは透過率である。一般に樹脂の透過率はガラスに比べて低いため、P A G レンズの透過率はガラスのみで作製した非球面レンズより、透過率は劣ることが多い。

【 0 0 3 4 】

樹脂の透過率は、樹脂内部の光の散乱と吸収の二つの要因によって低下する。散乱は、樹脂が均一な組成分布を持たず、場所により屈折率分布ができることや樹脂内部に生じた微細な気泡、あるいは表面の点状欠陥などに起因する。一方、吸収は、樹脂を構成する物質の分子構造自体に由来する場合もあるが、一般には、樹脂の合成過程で混入する不純物や予め樹脂に添加されている重合禁止剤による吸収、または光開始剤及びその反応生成物による吸収、または硬化時の過剰な光照射などが原因であることが多い。従って、光の透過率を向上させるには、樹脂の分子構造を吟味した上で、精製により不純物を可能な限り取り除くことが重要である。更に、重合禁止剤や光開始剤を最適化した組成物を適正な光照射条件により重合することが有効である。このような配慮により、1 0 0 μ m 厚における内部透過率を 9 5 % 以上とすると、実用上良好な光学特性を有する P A G レンズを得ることができる。

【 0 0 3 5 】

また P A G レンズは、ガラス製非球面レンズに比べて耐湿性が低いという問題がある。これは、高湿度の環境下で樹脂が水分を吸水し、体積変化を起こすこと

により光学性能が劣化することに起因するものである。吸水率の異なる樹脂を比較検討した結果、前記の如く吸水前後における膜厚変化が 0.4 % 以内であると実使用上問題がないことが明らかになった。そして樹脂の吸水率を下げるには、分子中のアルキレンオキシやイソシアネート等の親水基の含有量を下げることが有効である。

【 0 0 3 6 】

また P A G レンズは、ガラス製非球面レンズに比べ、耐擦傷性が低いという問題点があった。しかし、前記の如くデュロメータ硬さが H D D 7 0 以上であると、実使用上問題がないことが明らかになった。このように樹脂の硬さを増すには、光開始剤の添加量と光照射条件とを最適化し、樹脂を十分に硬化させることが重要である。また、ビスフェノール A 骨格等の固い骨格を有する樹脂を成分に加えることも有効である。

【 0 0 3 7 】

また、P A G レンズの耐候性を向上させるには、ゲル分率の高い樹脂層を形成することが重要である。ゲル分率とは、一定条件下で溶剤に溶出した成分を除いたときの重量変化から求められる。詳細には、下記の条件で測定される。

即ち、約 0.5 g の樹脂硬化物をデシケータ中で約 1 日乾燥した後、その質量を精密に計測する。次に、70℃のメチルエチルケトンに 6 時間浸漬する。尚、この際、2 時間毎にメチルエチルケトンを新しいものに交換する。6 時間の浸漬が終わった樹脂は、デシケータ中に 1 日放置した後、100℃で 2 時間加熱し、乾燥させる。更にデシケータ中に 1 時間放置して常温に戻した後、質量を精密に測定する。ここで、最初の樹脂の質量を a、メチルエチルケトンに浸漬処理をした後の質量を b とすると、ゲル分率は、

$$(b/a) \times 100 [\%]$$

と算出される。

【 0 0 3 8 】

樹脂の耐候性が劣化する原因は、成形後にも未反応の官能基が残っているためである。未反応の官能基は、長期間に亘り、様々な副反応を引き起こし、樹脂の着色の原因となる。その点ゲル分率の高い樹脂は、未反応の官能基が少ない。従

って、耐候性に優れていると考えられる。実使用上、十分な耐候性を付与するためには、前記の如く樹脂のゲル分率は95%以上であることが望ましい。ゲル分率を上げるには、光開始剤の添加量と光照射量を最適化することが有効である。

【0039】

また、樹脂層の上に反射防止膜を真空蒸着法等によって成膜する際、輻射熱により樹脂が加熱され、これが原因となって反射防止膜にクラックが発生する。反射防止膜のクラックは、加熱により樹脂が膨張し、樹脂より硬いコート層がその形状変化に追従できないことが原因である。従って、PAGレンズに用いる樹脂には、高温でも変形しない性質が求められる。この性質の判断には、ガラス転移温度を指標とすることが良い。ガラス転移温度が95℃以上の樹脂を用いると、反射防止膜の成膜中にクラックの発生を防止することができる。ガラス転移点を上げるには、多官能（メタ）アクリレートや多官能ウレタン（メタ）アクリレートを樹脂の構成成分とすることが有効である。

【0040】

尚、ガラス転移温度は、熱分析の一種であるTMA法を用い、加熱による寸法変化曲線の偏曲点として求めることができる。

PAGレンズの成形において、樹脂の硬化収縮率は、成形性を決定する重要な性質である。PAGレンズの樹脂層は、最大膜厚と最小膜厚の差が数百μm以上あり、今後非球面レンズの使用が拡大するに伴い樹脂層の膜厚差はますます大きくなる傾向にある。この様に複雑な形状を有する樹脂層の紫外線照射中に急激な硬化収縮が起こると応力が発生し、金型の形状が正しく転写されなくなるという不具合が生じる。硬化収縮率は、樹脂の硬化前後の比重を測定する事により容易に求めることができる。即ち、硬化前の比重をa、硬化後の比重をbとすると硬化収縮率は、

$$\{(b-a)/b\} \times 100 (\%)$$

と算出できる。

【0041】

硬化収縮率の異なる樹脂を比較検討した結果、前記の如く収縮率が7%以下の樹脂を用いると、非球面量の大きなPAGレンズの成形も問題なく行える。この

ように樹脂の硬化収縮率を抑えるには、樹脂をモノマーから構成するのではなく、比較的分子量の大きなオリゴマーも加えることにより、単位重量当たりの官能基数を減らすことが効果的である。

【0042】

本発明における非球面レンズの樹脂層は、少なくとも、

(A) 多官能(メタ)アクリレートと、

(B) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートと、

(C) 光重合開始剤

とを含有する組成物を紫外線により重合硬化したものが好適である。

【0043】

前記(A)成分は、多官能(メタ)アクリレートである。具体例としては、例えば2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-プロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(グリシジルオキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリル酸付加物等の2官能の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0044】

また、同様に、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシブ

ロピル) イソシアヌレート、トリ(メタ) アクリレート、トリメット酸のトリ(メタ) アクリレート、トリアリルトリメット酸、トリアリルイソシアスレート等が挙げられる。

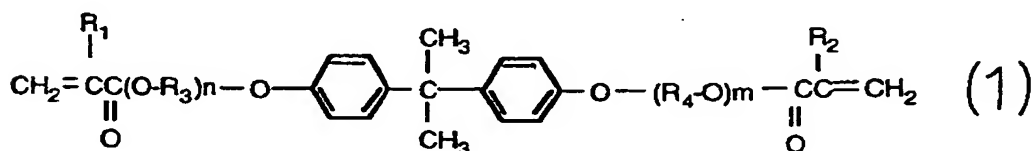
【0045】

(A) 成分は、1 種類の多官能(メタ) アクリレートから構成されていても良いし、または2 種類以上から構成されていても良い。この(A) 成分は、本発明のPAG レンズで使用される樹脂の屈折率を高くする役割を担っている。そのため、(A) 成分の硬化前の屈折率は、1.53 以上であることが望ましい。

また、本発明者は鋭意研究の結果、(A) 成分として化1 式に記載のジ(メタ) アクリレートが特に望ましいことを見いだした。また、化1 式に記載のジ(メタ) アクリレートの中でも分子量が1000 以下のものがより望ましいことも見いだした。分子量が大きくなると屈折率が小さくなるため、分子量は1000 以下のものが望ましいのである。

【0046】

【化9】



R₁、R₂は水素又はメチル基

R₃、R₄は炭素数が2～4の炭化水素

m、nは1以上の整数

【0047】

(A) 成分は、重量百分率で樹脂の10～95%であることが望ましい。これ以下であると樹脂の屈折率が1.55 以下になる場合がある。これ以上含まれると樹脂の耐環境性が低下してしまう。

(B) 成分は、多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートである。これは、ジイソシアネートとポリオールとヒドロキシ(メタ)アクリレートを主成分とする化合物である。また、必要に応じてポリエステルジオールを用いても良い。

【0048】

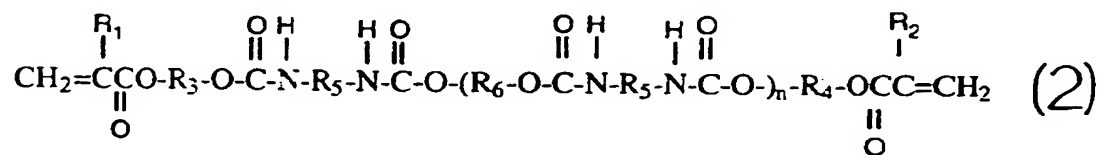
(B) 成分は、1種類の多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートから構成されていても良いし、また2種類以上から構成されていても良い。

また(B)成分の硬化前の屈折率は、1.48以上が望ましい。それ以下であると、樹脂層の屈折率が低下してしまう。

また、本発明者は鋭意研究の結果、(B)成分として化2または化3または化4式に記載の化合物が特に望ましいことを見出した。

【0049】

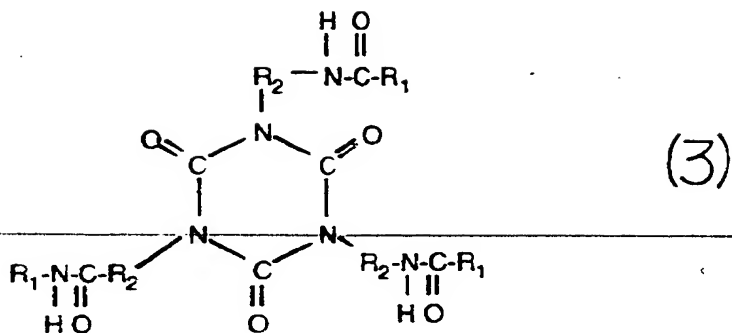
【化10】



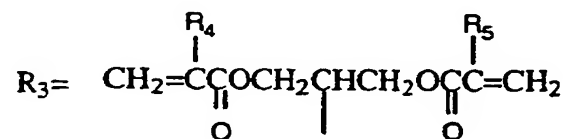
R₁、R₂は水素又はメチル基
R₃、R₄は炭素数が1～10の炭化水素
R₅はイソシアネート残基
R₆はポリオール又はポリエステル残基
nは0～10の整数

【0050】

【化 1 1】



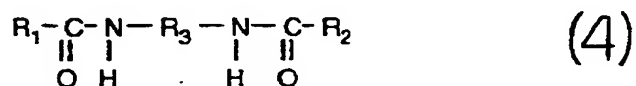
R₁は(メタ)アクリロイル基又はR₃
 R₂は炭素数が1～10の炭化水素



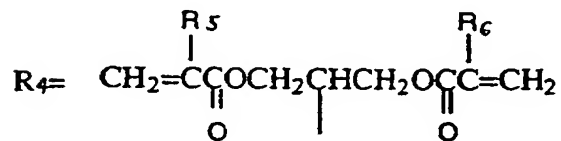
R₄、R₅は水素又はメチル基

【0051】

【化 1 2】



R₁、R₂は(メタ)アクリロイル基又はR₄
 R₃は炭素数が1～10の炭化水素



R₅、R₆は水素又はメチル基

【0052】

化2式中のR5は、(B)成分の屈折率を考慮すると、脂肪環あるいは芳香環を含むことが望ましい。また、(3)式のように、イソシアネートの環状3量体に(メタ)アクリレートが結合していてもよい。また(3)式や(4)式の(メタ)アクリレートは、単官能でも多官能でもよい。

(B)成分は、重量百分率で樹脂の5～80%であることが望ましい。これ以下であると樹脂の耐環境性が低下する。またこれ以上含有すると樹脂の粘度が高くなり過ぎて、作業性が悪くなる。

【0053】

(C)成分の光重合開始剤は、公知のものが使用可能である。例えば、アセトフェノン系やベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサン系、アシルフォスフィンオキサイド系等の物質である。これらは、これらから選択された1種類を用いても良いし、また2種類以上を使用しても良い。更に、必要に応じて光開始助剤を添加しても良い。

【0054】

(C)成分は、重量百分率で樹脂の0.1～5%であることが望ましい。この範囲であれば、樹脂の特性を低下させずに、適度な硬化速度で硬化できる。

尚、本発明の樹脂には、更に(D)成分として単官能(メタ)アクリレートや(E)成分として離型剤、(F)成分として珪素化合物、(G)成分としてエポキシ(メタ)アクリレートを添加することも有効である。

【0055】

(D)成分は、一般に他の成分より流動性が高いので、紫外線照射による重合反応中にも樹脂層内部を流動し、内部応力の発生を抑える効果がある。これと共に、未反応の官能基を減らし、ゲル分率を上げ、PAGレンズの耐候性を向上させるという効果を有する。

(D)成分は、単官能(メタ)アクリレートである。具体例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アク

リレート、ハロゲン置換フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、 α -ナフチル（メタ）アクリレート、 β -ナフチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート等が挙げられる。これらの物質は、これらから選択された1種類を用いても良いし、または2種類以上を使用しても良い。

【0056】

(D) 成分は、重量百分率で樹脂の0.1～30%であることが望ましい。この範囲であれば、樹脂の特性を低下させずに、成型時の樹脂の流動性を確保できる。

(E) 成分の離型剤は、紫外線を照射して樹脂を硬化させた後、金型から樹脂硬化物を離型する際に、離型力を弱めるために用いられる。この(E)成分は、公知の物が使用できる。具体例としては、例えば、中和性あるいは非中和性リン酸塩アルコールが挙げられる。そして(E)成分も1種類を用いても良いし、または2種類以上を使用しても良い。

【0057】

(F) 成分は、珪素化合物であるが、硬化物の表面を平滑にし、耐擦傷性を向上させたり、また、欠陥の発生を抑制する効果を有する。珪素化合物としては、幅広い物質が使用可能であるが、具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、あるいは主鎖の一部にSi-O結合を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0058】

これら(F)成分の珪素化合物の添加量は、0.001重量%以上10重量%以下であることが望ましい。添加量が0.001重量%より少ないと効果が発現せず、10重量%よりも多いと所望の屈折率が得られないばかりでなく、白濁等の外観不良の原因となる。

(G) 成分のエポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ基が開裂して生成する水酸基のもつ接着性を適度に樹脂に付与し、紫外線の照射中に樹脂が金型から剥離するのを防ぐ効果を付与するものである。これは、特に非球面量の大きなP

AG レンズを成形する時に有効である。使用するエポキシ（メタ）アクリレートとしては、特別な制限は無いが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル、1-6 ヘキサンジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸またはカルボン酸基を持つモノマーとの付加反応生成物等が使用可能である。

【0059】

（G）成分の添加量は、1 重量%以上 30 重量%以下であることが望ましい。添加量が 1 重量%より少ないと効果が発現しない。また、30 重量%より多いと、金型と樹脂の接着力が強過ぎてしまい離型が困難になる。

本発明の PAG レンズで使用される樹脂の重合硬化前の粘度は、室温で 5000 cP 以下が望ましい。5000 cP を超えると、作業性が悪くなるのに加え、泡の混入による不良が増加する。

【0060】

紫外線の光源としては、メタルハライドランプや高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、ブラックライト等が使用される。

本実施の形態では、樹脂層への紫外線の照射は、ガラス基材側から行ったが、成型型を光透過性のある材料で構成すれば型側からの照射でもよい。

紫外線の照射は、照射工程の全てを一度に行っても良いし、数回に分割して照射しても良い。紫外線の照射を分割して行う場合、2 回目の照射では 1 回目と異なる光源を用いることもできる。また、1 回目の照射は空気中で行い、2 回目以降は窒素雰囲気下で行うなど、雰囲気を変えても良い。また、最後の照射は、レンズを金型から離型した後に行っても良い。

【0061】

また、母材ガラスにカップリング剤により予めカップリング処理をすることにより、樹脂層を母材に強く密着させることも可能である。

本発明の PAG レンズは、非球面形状が凸面側に形成されても良いし、または凹面側に形成されても良い。

【0062】

【実施例】

実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

本実施例では、下記の樹脂を混合した樹脂組成物（紫外線硬化型樹脂）をガラス基材上に塗布し、PAG レンズの樹脂層とした。

【0063】

(A) 成分：(1) 式で $m+n$ が 3 のジ（メタ）アクリレートを 80 重量部

(B) 成分：(2) 式のウレタン変性ジ（メタ）アクリレートを 19.5 重量部

(C) 成分：アセトフェノン系の光開始剤を 0.5 重量部

これらの樹脂組成物の硬化前の屈折率は、1.535 であり、室温における粘度は 3500 cP であった。

【0064】

この樹脂組成物をガラス製母型に注入し、高圧水銀灯の光を 2 分間照射し、厚さ 2 mm の直方体の無色透明なブロックを成形した。このブロックを用いて硬化後の屈折率を測定したところ、1.556 であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD 78 であった。

更に、厚さの異なる成形体の分光透過率データを用いて厚さ $100\ \mu\text{m}$ の内部透過率を算出したところ、波長が 380 nm の光では 97% の透過率であった。

【0065】

次に、厚さ 2 mm の成形体を用いてガラス転移温度 T_g を調べた。 T_g は熱分析法の一種である TMA 法を用いて、加熱に伴う寸法変化曲線の偏曲点として求めた。その結果、 T_g は 97℃ であった。

次に、厚さ 1 mm の成形体を用いて、吸湿前後での寸法変化率を調べた。即ち、25℃ 50 RH% の環境下で成形体の初期寸法を測定した後、50℃ 90 RH% に設定した恒温恒湿槽内に 24 時間入れ、水分を吸収させた。その後、再び 25℃ 50 RH% の環境下で寸法測定を行い変化率を求めた。その結果、吸湿による寸法変化は、0.35% であった。

【0066】

ゲル分率は、以下の様にして求めた。即ち、約 0.5 g の樹脂硬化物をデシケータ中で約 1 日乾燥した後、その質量を精密に計測した。次に、70℃のメチルエチルケトンに 6 時間浸漬した。尚、この際、2 時間毎にメチルエチルケトン新しいものに交換した。6 時間の浸漬が終わった樹脂は、デシケータ中に 1 日放置した後、100℃で 2 時間加熱し、乾燥させた。更にデシケータ中に 1 時間放置して常温に戻した後、質量を精密に測定した。ここで、最初の樹脂の質量を a 、メチルエチルケトンに浸漬処理をした後の質量を b とすると、ゲル分率は、 $(b/a) \times 100$ [%] の式から 97% と算出された。

【0067】

硬化収縮率は、硬化前後の比重測定値を用いて算出した。その結果、硬化収縮率は、5.5% であった。

PAG レンズの製造方法は、図 2 に示す様に、まず母材ガラス 20 の凹面に樹脂組成物 21 を滴下する。次に図 3 に示す様に、樹脂組成物を滴下した母材ガラス 30 を反転し、凸面の非球面金型 32 に押し付け、樹脂層 31 を形成し、その後、高圧水銀灯（不図示）の紫外線 33 を 2 分間照射して樹脂組成物 31 を硬化させた。硬化後離型し、図 1 に示すような母材ガラス 10 上に樹脂層 11 を有する PAG レンズを製造した。尚、ガラス母材は直径 40 mm であり、樹脂を滴下する面には予めシランカップリング処理を施し、樹脂とガラスの密着性を向上させた。

【0068】

また、本実施例で得られた PAG レンズの樹脂層は、最大厚さが 800 μm 、最小厚さが 100 μm の大きな非球面形状を有するものであるが、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。

更に、この PAG レンズに真空蒸着法で反射防止膜を施したところ、クラック等の不具合が起きることなく、外観、性能とも良好な PAG レンズが製造できた。

【0069】

前記の反射防止膜を施した PAG レンズの耐熱試験を行った。その結果、70℃の環境下に 24 時間放置したが、外観の変化は全く認められなかった。

また、カーボンフェードメータを用いて 1 5 0 時間の耐候性テストを行った。耐候性テスト後の 3 8 0 n m における透過率変化は、1 0 0 μ m 厚の内部透過率換算で 0 . 5 % 以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

【 0 0 7 0 】

【実施例 2】

本実施例では、P A G レンズで使用する樹脂として (B) 成分を (3) 式のウレタン変性ヘキサ (メタ) アクリレートに変えたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

混合した樹脂組成物の硬化前の屈折率は 1 . 5 3 1 であり、室温における粘度は 4 5 0 0 c P であった。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 と同様に、硬化した樹脂の屈折率を測定したところ、1 . 5 5 2 であった。また、デュロメータ硬さを測定したところ、H D D 8 2 であった。

更に、厚さ 1 0 0 μ m の内部透過率を算出したところ、波長が 3 8 0 n m の光の透過率は、9 8 % であった。

また、ガラス転移温度は 1 0 1 $^{\circ}$ C であった。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 と同様の方法で吸水による寸法変化を測定した。その結果、0 . 3 0 % であった。

ゲル分率も実施例 1 と同様にして求めたところ、9 8 % であった。また、硬化収縮率は 6 . 0 % であった。

次に、実施例 1 と同様に非球面金型を用いて P A G レンズを製造した。その結果、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。

【 0 0 7 3 】

更に、この P A G レンズに真空蒸着法にて反射防止膜を施したところ、反射防止膜にクラック等の不具合が生じることなく、外観、性能とも良好な P A G レンズが製造できた。

前記の反射防止膜を施した P A G レンズの耐熱試験を行った。その結果、7 0

℃の環境下に 2 4 時間放置したが、外観の変化は全く認められなかった。

【0 0 7 4】

また、実施例 1 と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、光の透過率変化を調べた。その結果、耐候性テスト後の波長 3 8 0 n m の光を照射したときの透過率変化は、1 0 0 μ m 厚の内部透過率換算で 0 . 5 % 以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

〔実施例 3〕

本実施例では、P A G レンズで使用する樹脂として、(B) 成分を (4) 式のウレタン変性テトラ (メタ) アクリレートに変えたこと以外は実施例 1 と同様の条件で行った。

【0 0 7 5】

混合した樹脂組成物の硬化前の屈折率は 1 . 5 3 2 であり、室温における粘度は 2 0 0 0 c P であった。

実施例 1 と同様に、硬化後の屈折率を測定したところ 1 . 5 5 6 であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ H D D 8 0 であった。

更に、厚さ 1 0 0 μ m の内部透過率を算出したところ、波長 3 8 0 n m の光の照射において、9 8 % であった。また、ガラス転移温度は 1 0 0 ℃であった。

【0 0 7 6】

実施例 1 と同様の方法で吸水による寸法変化を測定したところ、0 . 3 5 % であった。

ゲル分率も実施例 1 と同様にして求めたところ、9 8 % であった。また、硬化収縮率は 6 . 0 % であった。

次に、実施例 1 と同様に、非球面金型を用いて、P A G レンズを成形したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。

【0 0 7 7】

更に、この P A G レンズに真空蒸着法にて反射防止膜を施したところ、反射防止膜にクラック等の不具合が起きることなく、外観、性能とも良好な P A G レンズが製造できた。

次に前記反射防止膜を施した P A G レンズの耐熱試験を行った。その結果、70℃の環境下に24時間放置したが、外観変化は全く認められなかった。

【0078】

また、実施例1と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、透過率変化を調べたが、耐候性テスト後の波長380nmの光の照射における透過率変化は、100μm厚の内部透過率換算で0.5%以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

【実施例4】

本実施例では、(A)成分として、(1)式のジ(メタ)アクリレートを経80重量部と、(B)成分として、(2)式のウレタン変性ジ(メタ)アクリレートを14.5重量部と、(C)成分として、アセトフェノン系の光開始剤を0.5重量部と、(D)成分として、メチル(メタ)アクリレートを5重量部とを混合した樹脂組成物を用い、P A G レンズの樹脂層を形成した。

【0079】

本実施例での硬化前の樹脂の屈折率は1.525であり、室温における粘度は3000cPであった。

実施例1と同様に硬化後の樹脂の特性を評価した。

実施例1と同様に、硬化後の屈折率を測定したところ1.551であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD80であった。

【0080】

さらに、厚さ100μmの内部透過率を算出したところ、380nmにおいて、98%であった。また、ガラス転移温度は99℃であった。

実施例1と同様の方法で吸水による寸法変化を測定したところ0.30%であった。

ゲル分率も実施例1と同様に求めたところ、98%であった。また、硬化収縮率は5.0%であった。

【0081】

次に、実施例1と同様に、非球面金型を用いて、P A G レンズを製造したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されて

いた。

更に、このPAGレンズに真空蒸着法にて反射防止膜を施したところ、反射防止膜にクラック等の不具合が起きることなく、外観、性能共に良好なPAGレンズが製造できた。

【0082】

前記の反射防止コートを施したPAGレンズの耐熱試験を行った。その結果、70℃の環境下に24時間放置したが、外観の変化は全く認められなかった。

また、実施例1と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、透過率変化を調べたが、耐候性テスト後の波長380nmの光の照射での透過率変化は、100μm厚の内部透過率換算で0.5%以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

【0083】

〔実施例5〕

本実施例では、(A)成分として、(1)式のジ(メタ)アクリレートを80重量部と、(B)成分として、(2)式のウレタン変性ジ(メタ)アクリレートを19重量部と、(C)成分として、アセトフェノン系の光開始剤を0.5重量部と、(E)成分として、非中和性リン酸塩アルコールを0.5重量部とを混合し、PAGレンズの樹脂層を形成する樹脂組成物とした。

【0084】

硬化前の樹脂の屈折率は1.529であり、室温における粘度は3500cPであった。

実施例1と同様に、硬化後の屈折率を測定したところ1.555であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD79であった。

更に、厚さ100μmの光の内部透過率を算出したところ、波長380nmの光では、98%であった。また、ガラス転移温度は100℃であった。

【0085】

実施例1と同様の方法で吸水による寸法変化を測定したところ、0.35%であった。

ゲル分率も実施例1と同様にして求めたところ、98%であった。また、硬化

収縮率は 6. 0 %であった。

次に、実施例 1 と同様に、非球面金型を用いて、PAG レンズを製造したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。特に、実施例 1 ～ 4 に比べ本実施例の樹脂を用いた場合は、より離型性が優れ、多数枚の PAG レンズを連続成形しても、樹脂が金型に付着することなかった。その結果、金型の清掃に要する時間が半分以下となり、製造効率が向上した。

【 0 0 8 6 】

更に、この PAG レンズに真空蒸着法にて反射防止膜を施したところ、反射防止膜にクラック等の不具合が起きることなく、外観、性能とも良好な PAG レンズが製造できた。

前記の反射防止膜を施した PAG レンズの耐熱試験を行った結果、70℃の環境下に 24 時間放置したが、外観変化は全く認められなかった。

【 0 0 8 7 】

また、実施例 1 と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、透過率変化を調べた。その結果、耐候性テスト後の波長 380 nm の光の照射での透過率変化は、100 μ m 厚の内部透過率換算で 0. 5 % 以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

〔実施例 6〕

本実施例では、(A) 成分として、(1) 式のジ(メタ)アクリレート を 80 重量部と、(B) 成分として、化 2 式のウレタン変性ジ(メタ)アクリレート を 19 重量部と、(C) 成分として、アセトフェノン系の光開始剤を 0. 5 重量部と、(F) 成分として、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 0. 1 重量部とを混合し、PAG レンズの樹脂層を形成する樹脂組成物とした。

【 0 0 8 8 】

硬化前の樹脂の屈折率は 1. 529 であり、室温における粘度は 3500 cP であった。

実施例 1 と同様に、硬化後の屈折率を測定したところ 1. 555 であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD 79 であった。

更に、厚さ 1 0 0 μ m の内部透過率を算出したところ、波長 3 8 0 n m の光の照射で 9 8 % であった。

【 0 0 8 9 】

また、ガラス転移温度は 1 0 0 $^{\circ}$ C であった。

実施例 1 と同様の方法で吸水による寸法変化を測定したところ、0. 3 5 % であった。

ゲル分率も実施例 1 と同様にして求めたところ 9 8 % であった。また、硬化収縮率は 6. 0 % であった。

【 0 0 9 0 】

次に、実施例 1 と同様に、非球面金型を用いて、P A G レンズを製造したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。

本実施例の P A G レンズの樹脂表面を顕微鏡で観察したところ、非常に滑らかであった。そして、実施例 1 ~ 5 の P A G レンズでは、表面に直径数 μ m 以下の微小欠陥が僅かに存在していたが、本実施例の P A G レンズには、そのような欠陥は全く観察されなかった。

【 0 0 9 1 】

更に、この P A G レンズに真空蒸着法にて反射防止膜を施したところ、クラック等の不具合が起きる事なく、外観、性能とも良好な P A G レンズが作製できた。

前記の反射防止コートを施した P A G レンズの耐熱試験を行った。7 0 $^{\circ}$ C の環境下に 2 4 時間放置したが、外観変化は一切認められなかった。

【 0 0 9 2 】

また、実施例 1 と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、透過率変化を調べたが、耐候性テスト後の波長 3 8 0 n m の光の照射での透過率変化は、1 0 0 μ m 厚の内部透過率換算で 0. 5 % 以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

〔実施例 7〕

本実施例では、(A) 成分として、(1) 式のジ(メタ)アクリレート 7 0

重量部と、(B)成分として、化2式のウレタン変性ジ(メタ)アクリレート19重量部と、(C)成分として、アセトフェノン系の光開始剤0.5重量部と、(G)成分として、ビスフェノールA型エポキシアクリレート10重量部とを混合した樹脂組成物を用いPAGレンズの樹脂層を形成した。

【0093】

硬化前の樹脂の屈折率は1.530で、室温における粘度は3500cPであった。

実施例1と同様に、硬化後の屈折率を測定したところ1.556であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD80であった。

更に、厚さ100 μ mの内部透過率を算出したところ、波長380nmの光の照射では、98%であった。また、ガラス転移温度は100℃であった。

【0094】

実施例1と同様の方法で吸水による寸法変化を測定したところ、0.35%であった。

ゲル分率も実施例1と同様に求めたところ、98%であった。また、硬化収縮率は、6.0%であった。

次に、実施例1と同様に、非球面金型を用いて、PAGレンズを成形した。その結果、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。更に、最大樹脂厚と最小樹脂厚の差が900 μ mという大きな非球面金型を用いてPAGレンズを連続50枚成形してみたところ、成形不良は全く起きなかった。因みに、実施例1～6の樹脂を用いて同様のテストを行ったところ、実施例1～6で製造されたレンズも実用上問題ないレベルではあるものの、それぞれ50枚中1～2枚の頻度で、紫外線の照射中に金型から剥離するという成形不良が発生した。

【0095】

更に、このPAGレンズに真空蒸着法で反射防止膜を施したところ、反射防止膜にクラック等の不具合が起きることなく、外観及び性能共に良好なPAGレンズが製造できた。

前記の反射防止膜を施したPAGレンズの耐熱試験を行った。その結果、70

℃の環境下に 2 4 時間放置したが、外観変化は全く認められなかった。

【0 0 9 6】

また、実施例 1 と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、光の透過率変化を調べた。その結果、耐候性テスト後の波長 3 8 0 n m の光の照射での透過率変化は、1 0 0 μ m 厚の内部透過率換算で 0 . 5 % 以下であり、実用上全く問題の無いレベルであった。

【比較例 1】

実施例 1 で B 成分、即ち (2) 式 of 多官能ウレタン変性 (メタ) アクリレートを追加しない以外は、全て実施例 1 と同様に行った。

【0 0 9 7】

混合前の樹脂の屈折率は 1 . 5 3 9 であり、室温における粘度は 1 1 0 0 c P であった。

実施例 1 と同様に硬化後の屈折率を測定したところ 1 . 5 6 9 であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、H D D 7 0 であった。

更に、厚さ 1 0 0 μ m の内部透過率を算出したところ、波長 3 8 0 n m の光の照射では、9 8 % であった。また、ガラス転移温度は 1 0 0 ℃ であった。

【0 0 9 8】

実施例 1 と同様の方法で吸水による寸法変化を測定したところ 0 . 5 % であった。

ゲル分率も実施例 1 と同様にして求めたところ、9 8 % であった。また、硬化収縮率は、7 . 5 % であった。

次に、実施例 1 と同様に非球面金型を用いて P A G レンズを成形したところ、全数で紫外線の照射中に金型からの剥離が生じ、非球面形状を転写することができなかった。

【0 0 9 9】

また、実施例 1 と同様にカーボンフェードメータを用いて耐候性テストを行い、光の透過率変化を調べた。その結果、耐候性テスト後の波長 3 8 0 n m の光の照射での透過率変化は、1 0 0 μ m 厚の内部透過率換算で 2 % であり、耐光性テスト前に比べて劣化していることが明らかになった。

〔比較例 2〕

実施例 1 で C 成分のアセトフェノン系の光開始剤の添加量を 0. 0 1 重量部とし、かつ高圧水銀灯による紫外線の照射時間を 1 0 秒とした以外は、全て実施例 1 と同様に行った。

【0 1 0 0】

硬化前の樹脂の屈折率は、1. 5 3 5 で、室温における粘度は 3 5 0 0 c P であった。

実施例 1 と同様のガラス製母型を用い、高圧水銀灯の光を 1 0 秒間照射した。その結果、無色透明な成形体を得られた。この成形体を用いて硬化後の屈折率を測定したところ 1. 5 5 6 であった。一方、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD 5 5 と低めの値であった。

【0 1 0 1】

厚さ 1 0 0 μ m における光の内部透過率は、波長 3 8 0 n m の光で 9 7 % であった。また、ガラス転移温度は 8 0 $^{\circ}$ C と低い値を示した。

更に、吸湿による寸法変化を実施例 1 と同様に測定したところ、0. 7 % と大きな値をし、ゲル分率は 9 0 % と低い値を示した。

実施例 1 と同様の金型を用いて、高圧水銀灯の光の照射を 1 0 秒間とする以外は、全て実施例 1 と同様にして P A G レンズの成形を行った。その結果、外観上は問題のない P A G レンズを製造することができた。

【0 1 0 2】

しかし、この上に反射防止膜の形成を試みたところ、反射防止膜にクラックが入ってしまい、正常な成膜ができなかった。更に、実施例 1 と同条件の耐熱試験を行ったところ、更に前記クラックは激しくなった。

【0 1 0 3】

【発明の効果】

以上のように、本発明の P A G レンズで使用される樹脂の硬化後の屈折率は、1. 5 5 以上であるので、母材ガラスの屈折率が高くなっても、母材ガラスと樹脂層の界面の反射が大きくなることはない。従って、干渉縞等の光学特性の優れた P A G レンズが得られる。また、樹脂層の屈折率は、1. 5 5 以上であるので

、従来のような低屈折の樹脂を使用する場合に比べて、樹脂厚をより薄く成膜することができる。よって、従来よりも優れた光学性能を備える P A G レンズが容易に得られる。これにより、例えば透過率が向上することにより明るい非球面レンズが得られ、P A G レンズでより鮮明な像が見えるようになる。

【0 1 0 4】

また、前記の如く膜厚をより薄く形成することができ、最大膜厚値と最小膜厚値との差を小さくすることができるので、P A G レンズの成形性が向上する。

従って、不良品の発生率を低減できるので、製造効率が向上する。また、P A G レンズの樹脂厚を従来より薄く形成できるのに加え、本発明で使用した樹脂は吸水率が低いため、高湿度の環境下でも膜の形状の経時変化が少ないことから、長期間、高い性能の維持が可能な P A G レンズが得られる。

【0 1 0 5】

また、本発明の P A G レンズは、従来よりも高い屈折率を有するので、複数のレンズの組み合わせからなるレンズ群のレンズの枚数を減らすことができる。これにより、光学部品の軽量化やコストの低減が実現できる。

更に、本発明の P A G レンズの樹脂層に用いる樹脂は、従来使用していたものよりも光の透過率が高く、また吸水による寸法変化が小さく、更にゲル分率が高く、またガラス転移温度が高く、硬化収縮率が小さいことから、従来では成形不可能であった様な大きな非球面量を有する P A G レンズも容易に成形することができる。

【0 1 0 6】

更に、光の透過率や吸水、硬化収縮率の特性により、樹脂厚が厚くても優れた光学性能を備えた P A G レンズが製造できる。

更にゲル分率や吸水、ガラス転移温度の特性により、耐環境特性にも優れた P A G レンズを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

は、本発明に関わる P A G レンズを示す該略図である。

【図 2】

は、PAGレンズの製造方法の一工程を示す概略図である。

【図3】

は、PAGレンズの製造方法の一工程を示す概略図である。

【符号の説明】

10、20、30・・・・・・母材ガラス

11・・・・・・樹脂層

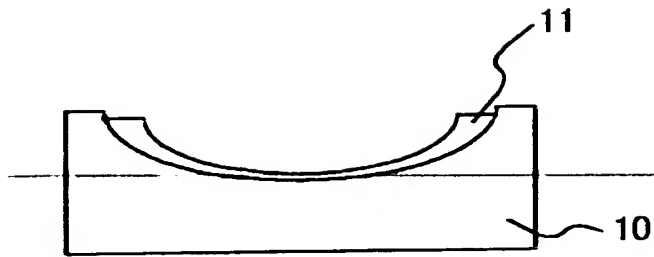
21、31・・・・・・樹脂組成物

32・・・・・・金型

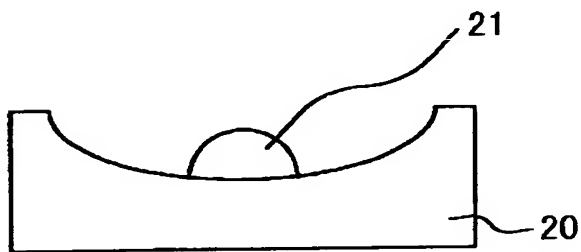
33・・・・・・紫外線

【書類名】 図面

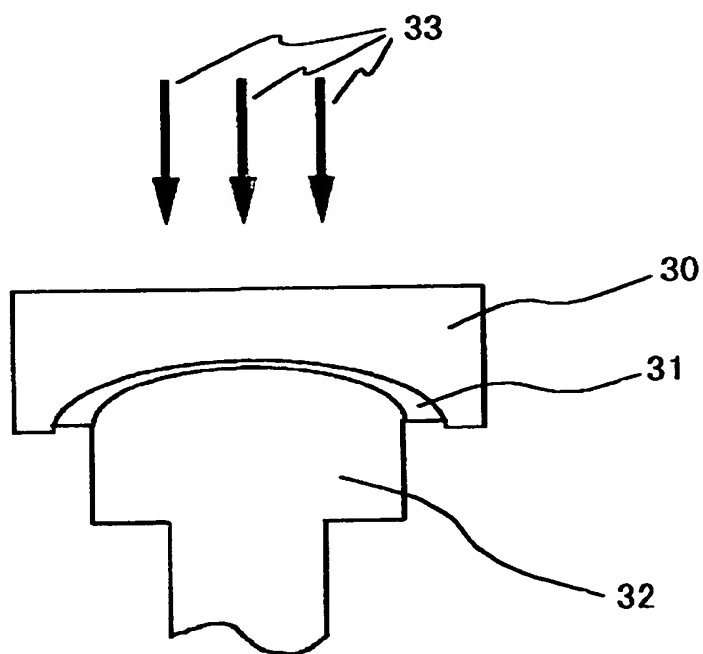
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】 非球面レンズ及びこれを備えた光学物品

【課題】 非球面レンズの光学性能を向上させる

【解決手段】 本発明の非球面レンズは、母材となるガラスレンズと、該母材上に紫外線硬化型樹脂を主成分とする樹脂組成物により所望の形状に形成された樹脂層を備え、前記樹脂層の屈折率が 1.55 以上である。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004112]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

氏 名 株式会社ニコン

